

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-149948

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-322601

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 12.11.1998

(72)Inventor : TAKEUCHI HAJIME

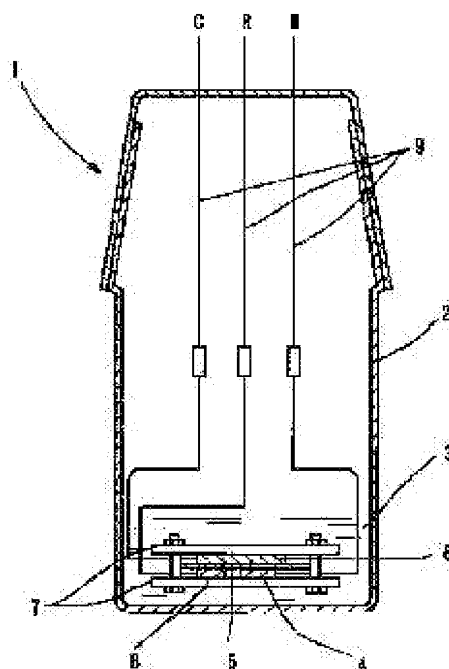
## (54) POSITIVE ACTIVE MATERIAL, LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF ITS POSITIVE ACTIVE MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To restrain lowering of initial capacity to the minimum, and to effectively restrain lowering of capacity accompanied to advance of charge-discharge cycle at a high temperature.

**SOLUTION:** In this lithium ion secondary battery, a positive electrode 4 having a positive active material, and a negative electrode 6 having a negative active material are arranged to be faced each other inside a battery can via a separator 5 and a nonaqueous electrolyte 3. The positive active material comprises an active material main body comprising spinel type lithium manganese compound oxide, and a coating layer coated in at least one portion of a surface of the active material main body, and the coating layer

comprises an oxide of at least one kind of element selected from iron, vanadium, tungsten, molybdenum and rhenium.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	5 H 0 0 3
	4/02		C 5 H 0 1 4
	10/40	10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-322601

(22) 出願日 平成10年11月12日 (1998. 11. 12)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 竹内 肇

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100078765

弁理士 波多野 久 (外1名)

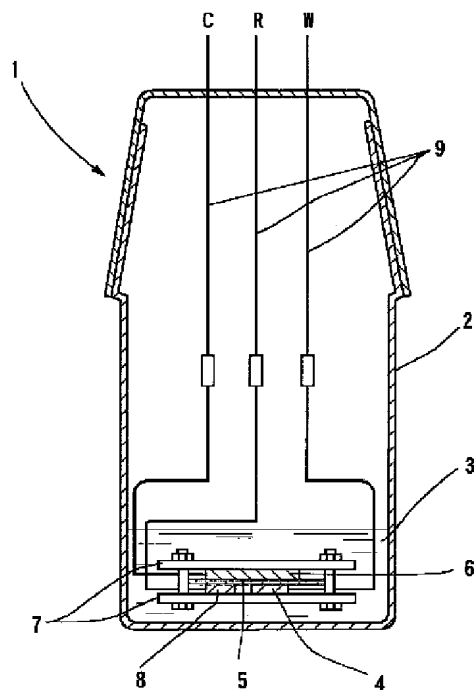
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質、リチウムイオン二次電池およびその正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 初期容量の低下を最小限に抑制でき、かつ高温での充放電サイクルの進行に伴う容量の低下を効果的に抑制することが可能な正極活物質、リチウムイオン二次電池およびその正極活物質の製造方法を提供する。

【解決手段】 正極活物質を有する正極4と、負極活物質を有する負極6とを、セパレータ5および非水電解液3を介して電池缶内に対向配置して成るリチウムイオン二次電池1において、上記正極活物質がスピネル型リチウムマンガ複合酸化物から成る活物質本体と、その活物質本体の表面の少なくとも一部に被着された被覆層とから成り、上記被覆層は、鉄、バナジウム、タングステン、モリブデンおよびレニウムから選択される少なくとも1種の元素の酸化物から成ることを特徴とするリチウムイオン二次電池である。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スピネル型リチウムマンガン複合酸化物から成る活物質本体と、その活物質本体の表面の少なくとも一部に被着された被覆層とから成り、上記被覆層は、鉄、バナジウム、タングステン、モリブデンおよびレニウムから選択される少なくとも1種の元素の酸化物から成ることを特徴とする正極活物質。

【請求項2】 被覆層は、鉄、バナジウム、タングステン、モリブデンおよびレニウムから選択される少なくとも1種の元素と、アルカリ金属元素とで複合化された酸化物から成ることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】 活物質本体の平均粒径が $1\sim 20\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1または2記載の正極活物質。

【請求項4】 被覆層の被着量が活物質本体重量に対して $0.1\sim 18$ 重量%であることを特徴とする請求項1または2記載の正極活物質。

【請求項5】 正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極とを、セパレータおよび非水電解液を介して電池缶内に対向配置して成るリチウムイオン二次電池において、上記正極活物質がスピネル型リチウムマンガン複合酸化物から成る活物質本体と、その活物質本体の表面の少なくとも一部に被着された被覆層とから成り、上記被覆層は、鉄、バナジウム、タングステン、モリブデンおよびレニウムから選択される少なくとも1種の元素の酸化物から成ることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項6】 被覆層は、鉄、バナジウム、タングステン、モリブデンおよびレニウムから選択される少なくとも1種の元素と、アルカリ金属元素とで複合化された酸化物から成ることを特徴とする請求項5記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項7】 活物質本体の平均粒径が $1\sim 20\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項5または6記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項8】 被覆層の被着量が活物質本体重量に対して $0.1\sim 18$ 重量%であることを特徴とする請求項5または6記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項9】 スピネル型リチウムマンガン複合酸化物から成る活物質本体粉末を用意する一方、鉄、バナジウム、タングステン、モリブデン、レニウムおよびアルカリ金属元素から選択される少なくとも1種の元素を含む化合物を溶媒中に溶解して溶液を調製し、この溶液中に上記活物質本体粉末を添加して混合し、得られた混合体を乾燥した後に熱処理することを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項10】 スピネル型リチウムマンガン複合酸化物から成る活物質本体粉末を用意し、鉄、バナジウム、タングステン、モリブデン、レニウムおよびアルカリ金

属元素から選択される少なくとも1種の元素を含む化合物と上記活物質本体粉末とを混合し、得られた混合体を加熱し上記化合物が溶融した状態を経た後に冷却することを特徴とする正極活物質の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は正極活物質、リチウムイオン二次電池およびその正極活物質の製造方法に係り、特に高温サイクル特性を大幅に向上させることが可能な正極活物質、リチウムイオン二次電池およびその正極活物質の製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】近年、比較的に安全な負極材料が開発され、さらに分解電圧を高めた非水電解質の開発が進み、高電圧の非水電解液二次電池が実用化されている。特に、リチウムイオンを用いた二次電池は、放電電位が高く、かつ軽量でエネルギー密度が高いという優れた特長から、携帯電話、ノート型パソコン、カメラ一体型ビデオなどの機器電源としてその需要が急拡大している。

【0003】このリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な正極および負極と、リチウム塩を非水溶媒に溶解した非水電解液とから構成されている。

【0004】上記リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、例えば $\text{LiCoO}_2$ などのリチウムコバルト複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ などのリチウムニッケル複合酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウムマンガン複合酸化物などの金属酸化物が一般に用いられる。

【0005】しかしながら、上記リチウムコバルト複合酸化物を用いた電池においては、理論容量は大きくなる反面、他の2つの複合酸化物を使用した電池と比較して放電電位が高くなり、非水電解液が分解しない電位範囲における放電容量は理論容量の約 $1/2$ 程度と低下してしまう欠点がある。また希少資源であるコバルトを材料としているため、製造原価が高くなるという問題点もあった。

【0006】一方、リチウムニッケル複合酸化物を用いた電池においては、理論容量が大きく適度な放電電位が得られる反面、充放電過程で起こる結晶構造の変化に係る充放電電位の変化や充放電サイクルの進行に伴う結晶構造の崩壊に起因する充放電容量の低下に対して抜本的な解決がなされておらず、電池の特性安定性および信頼性が不十分であるという問題があった。

【0007】これに対して、リチウムマンガン複合酸化物を用いた二次電池においては、他の2つの複合酸化物を用いた電池と比較して理論容量は若干劣るものの、適度に高い充放電電位を有するとともに、正極活物質の結晶構造が充放電サイクルの過程で変化せず安定に維持できることが確認されている。そのため、リチウムマンガン複合酸化物を用いた電池は、理論容量に近い容量の充

放電が可能である。また、正極活物質としてのリチウムマンガン複合酸化物は、正極活物質からリチウムイオンが完全に出尽した過充電状態 ( $\lambda \text{MnO}_2$ ) においても正極活物質の結晶構造は安定に維持され、熱的安定性が、他の材料系と比較して優れていることが確認されている。また、この過充電状態の材料から酸素が抜けていく反応の開始温度は  $400^\circ\text{C}$  を超える高温である。このため、リチウム・マンガン複合酸化物を用いた電池は、理論容量に近い容量の充放電が可能であるとともに、他の材料系を用いた電池と比較して発火による爆発等の危険はなく安全性が極めて高いという得難い利点を有しているため、実用化に向けた開発が進められている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記リチウムマンガン複合酸化物系の正極活物質を用いた二次電池においては、他の材料系を使用した電池と比較して、 $40^\circ\text{C}$  以上の温度で充放電を繰り返す際の容量低下が顕著になる問題点があり、また、放電する電流量が増大するに伴って取り出せるエネルギーが急速に減少し、いわゆるレート特性が悪化するという問題点があることが判明した。これらの問題点を解決しなければ、実用的な二次電池としての商品価値は全くないものであり、何らかの対応を迫られていた。

【0009】 上記問題点を解決するために、例えば特開平7-282798号公報で開示されているように、正極活物質を構成するMnの一部をLiで置換したり、また特開平4-160769号公報に開示されているように、Mnの一部をCoで置換したり、さらに特開平4-289662号公報に開示しているようにAlで置換した正極活物質が常温サイクル特性を改善するために有効であるとして提案されている。本願発明者は、上記の正極活物質を用いることにより二次電池の高温サイクル劣化をも緩和できることを確認したが、同時に初期容量の低下を招くという問題点も判明した。この問題点の原因は、上記Li、Co、Alなどの金属元素による置換によってMnの価数が上昇し、充放電反応に寄与する3価のMn原子数が相対的に減少するためであると考えられる。

【0010】 一方、前記問題点を解決する手段として、例えば米国特許(USP)第5705291号に開示されているように、正極活物質の粒子サイズを制御して電解液と活物質との接触面積を小さくする方法や活物質表面にボロン系材料で表面処理する方法も提案されている。しかしながら、充放電反応は活物質表面を通してLiイオンを出し入れする、いわゆるインターカレーションおよびデインターカレーションを行うプロセスであるため、容量特性は活物質と電解液との界面面積に密接に関連している。このため、上記USPに記載の手段では電池の初期容量の低下を招くほか、レート特性の低下を招くという致命的な問題点を内包するものである。

【0011】 本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、特に初期容量の低下を最小限に抑制でき、かつ高温での充放電サイクルの進行に伴う容量の低下を効果的に抑制することが可能なリチウムイオン二次電池およびその正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記目的を達成するため鋭意研鑽を行った結果、下記のような知見を得た。すなわち、活物質本体としてのスピネル型リチウムマンガン複合酸化物粒子表面の少なくとも一部が鉄、バナジウム、タングステン、モリブデン、およびレニウムから選択される少なくとも1種の元素の酸化物によって被覆されている正極活物質あるいはスピネル型リチウムマンガン複合酸化物粒子表面の少なくとも一部が、鉄、バナジウム、タングステン、モリブデンおよびレニウムから選択される少なくとも1種の元素とアルカリ金属元素とが複合化されてなる酸化物によって被覆されている正極活物質を用いて非水二次電池(リチウムイオン二次電池)を製作したときに、前記初期容量の低下が少なく、かつ高温での充放電サイクルの進行に伴う容量の低下が抑制できるリチウムイオン電池が得られるという知見を得た。

【0013】 また、活物質本体の平均粒径を  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲にすることにより、電極内における活物質の充填性が損われず、かつ電解液との接触も良好になるため、活物質表面を介してのリチウムイオンの吸蔵・放出が迅速に進行するため、上記正極活物質を用いて二次電池を構成した場合には、高容量で急速充放電が可能な二次電池が得られるという知見も得られた。

【0014】 本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。すなわち、本発明に係る正極活物質は、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物から成る活物質本体と、その活物質本体の表面の少なくとも一部に被着された被覆層とから成り、上記被覆層は、鉄、バナジウム、タングステン、モリブデンおよびレニウムから選択される少なくとも1種の元素の酸化物から成ることを特徴とする。

【0015】 また、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極とを、セパレータおよび非水電解液を介して電池缶内に対向配置して成るリチウムイオン二次電池において、上記正極活物質がスピネル型リチウムマンガン複合酸化物から成る活物質本体と、その活物質本体の表面の少なくとも一部に被着された被覆層とから成り、上記被覆層は、鉄(Fe)、バナジウム(V)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)およびレニウム(Re)から選択される少なくとも1種の元素の酸化物から成ることを特徴とする。

【0016】 また上記被覆層は、鉄(Fe)、バナジウ

ム (V)，タングステン (W)，モリブデン (Mo) およびレニウム (Re) から選択される少なくとも 1 種の元素と、アルカリ金属元素とで複合化された酸化物から構成してもよい。

【0017】また活物質本体の平均粒径が  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲であることが望ましい。この平均粒子径は、単結晶の一次粒子が凝集した形態の二次粒子径を意味する。

【0018】本発明に係るリチウムイオン二次電池に使用される正極活物質本体は、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物から成る。この複合酸化物は一般式  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  で表され、Mn の一部が、Li，B，Al，Ti，V，Cr，Co，Ni 等の元素で置換された酸化物が好適に使用される。また、酸素の一部を S，Se，F 等の元素で置換した酸化物、さらにはこれらの陰イオンの元素を過剰に添加した酸化物も好適に使用することができる。

【0019】上記スピネル型結晶構造を有するリチウムマンガン酸化物を正極活物質の母体として使用することにより、化学的安定性に優れ、単位重量当りの容量が大きく、繰り返しの充放電にも耐えるリウリチウムイオン二次電池が得られる。

【0020】上記正極活物質の母体 (本体) の平均粒径は、電極シートを作製する際において正極活物質の分散性および充填性を良好にするために、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲にすることが好ましく、さらに  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲がさらに好ましい。この平均粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  未満においては正極活物質の分散性および充填性が低下するため、電極シートの作製が困難になる一方、平均粒径が  $20 \mu\text{m}$  を超えるように粗大になると、良好なレート特性を確保することが困難になる。

【0021】本発明で使用する正極活物質の本体表面の少なくとも一部には、鉄、バナジウム、タングステン、モリブデンおよびレニウムから選択される少なくとも 1 種の元素の酸化物から成る被覆層が被着される。または、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物から成る活物質本体表面の少なくとも一部に、鉄、バナジウム、タングステン、モリブデンおよびレニウムから選択される少なくとも 1 種の元素 (M) とアルカリ金属元素とで複合化された酸化物から成る被覆層が被着される。これらの酸化物は非晶質であってもよいが、電池容量の観点からは、結晶質であることが望ましいと考えられる。

【0022】また、上記酸化物から成る被覆層の被着量は、活物質本体重量に対して  $0.1 \sim 18$  重量% の範囲にすることが好適であり、さらに  $1 \sim 15$  重量% の範囲にすることが、さらに好ましい。上記被着量が、 $0.1$  重量% 未満と過少な場合には、主として高温サイクル特性を改善するという本願発明の効果が不十分となる一方、上記被着量が  $18$  重量% を超えるように過多になる場合には、容量低下が顕著になる。

【0023】さらにアルカリ金属元素 (A) を上記金属元素 (M) と複合化させた酸化物を使用することにより、被覆層の電子伝導度をより高め、電池をさらに高容量化することができる。上記アルカリ金属元素としては、リチウム (Li)，ナトリウム (Na)，カリウム (K)，ルビシウム (Rb) などが好適であり、特に Li が好ましい。この理由は、例えば活物質から Li が離脱する充電過程においては、活物質内部の Li イオンが活物質被着層に存在する Li イオンと入れ替り、被着層内の Li イオンが電解液側に出ていくという反応があるためである。

【0024】上記アルカリ金属元素 (A) が Li である一方、金属元素 (M) が鉄である場合の Li / Fe 比 (モル比) は  $0 \sim 0.5$  の範囲が好適である。この比が  $0.5$  を超えると被覆層を構成するマグネタイトが不安定化し、被覆層の電子伝導度が低下するので好ましくない。

【0025】またアルカリ金属元素 (A) が Li である一方、金属元素 (M) が鉄以外の V，W，Mo，Re の少なくとも 1 種である場合の Li / M 比はモル比で  $0 \sim 10$  の範囲が好適である。この比が  $10$  を超えると被覆層に取り込まれない余剰の Li が活物質に取り込まれて Mn を還元し、 $\text{Mn}^{+3}$  が相対的に増加してヤーン・テラー変形を起こしたり、または活物質にも取り込まれない Li は余剰アルカリとなり、これを用いて塗布液を作ると、塗布液の粘度制御が困難になり、正極の調製が困難になる虞がある。

【0026】本発明で使用する正極活物質本体は、例えば以下に示す方法に従って合成することが可能である。すなわち、リチウムの水酸化物、酸化物、炭酸塩、酢酸塩また硝酸塩と、電解二酸化マンガ、化学二酸化マンガ、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  等のマンガ酸化物、 $\text{MnOOH}$ ，水酸化マンガ、マンガの炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、必要によっては Mn および酸素 (O) の一部を置換する金属の各種塩とを所定組成範囲となるように混合し、得られた原料混合物を大気中もしくは酸素雰囲気、あるいは必要に応じてアルゴン雰囲気中で温度  $500 \sim 900^\circ\text{C}$  の範囲、より好ましくは  $680 \sim 750^\circ\text{C}$  の範囲で焼成することにより合成できる。

【0027】ここでスピネル構造は  $400^\circ\text{C}$  以上の焼成温度で合成されるが、この焼成温度が  $500^\circ\text{C}$  未満の場合においては、合成反応が十分に進行せず、活物質の結晶性が低下してしまうため、本発明で意図するようなスピネル型の良好な結晶構造を有する正極活物質は得られない。一方、焼成温度が  $900^\circ\text{C}$  を超えると、酸素欠損等が現われ易くなり、所定組成範囲内の正極活物質本体を得ることが困難になる。

【0028】また、上記合成操作を実施するに際して、平均粒径  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  の正極活物質本体を得るために、出発原料となるマンガ化合物粒子の粒径は  $0.5 \sim 2$

0  $\mu\text{m}$  の範囲とすることが重要である。上記マンガン化合物粒子の粒径が0.5  $\mu\text{m}$  未満と過小な場合には、上記合成条件で得られる活物質の粒径は1  $\mu\text{m}$  未満となってしまう。このような微細な粒子状の活物質は正極層内に隙間なく密に充填することが困難になる。したがって、限られた電池容積範囲で高い電池容量を実現することが困難になる。

【0029】逆に、粒径が20  $\mu\text{m}$  を超える粗大な粒子を出発原料とした場合には、上記合成条件では、生成する正極活物質の粒径は20  $\mu\text{m}$  を超えてしまう。このような粗大な活物質は正極層内に隙間なく充填することは容易であるが、電解液と活物質との接触面積が狭くなり電池反応速度が低下するため、本発明で意図する電池特性は得られない。また、このような粗大なマンガン源を使用すると、合成時に反応が不均一に進行するため、組成のばらつきが大きくなり、電池容量が低い活物質しか得られない。

【0030】なお、上記製造法において、マンガン成分の一部をLi, B, Al, Ti, V, Cr, Co, Ni等の金属元素に置換した固溶体を使用してもよい。特にLi, Co, Alは電池のサイクル寿命の改善に有効である一方、Ti, V, Cr, Co, Ni, Alは電子伝導性を改善する上で有効である。

【0031】また、酸素の一部をS, Se, F等の元素で置換した酸化物、さらにはこれら陰イオンが過剰なスピネル構造体を使用してもよい。

【0032】上記のように調製した活物質本体表面の少なくとも一部に、被覆層を被着させて正極活物質を製造する方法としては、活物質本体と処理材とを所定の比率で混合する方法が用いられるが、特に均一な被覆層の形成処理を行うためには、以下に示すように、予め溶媒に溶解しておいた処理材と活物質本体粉末とを混合して活物質スラリーを調製した後に、溶媒を除去する方法が好ましい。

【0033】具体的には、水酸化リチウム溶液、アンモニア溶液もしくは水酸化Li・アンモニア混合溶液に、V, W, Mo, Reの酸化物を溶解して被着材溶解液を調製する一方、予め合成しておいた活物質本体粉末を水中で分散したスラリー液を調製し、しかる後にスラリー液に上記被着材溶解液を所定量添加して乾燥する。その後、混合体を温度300～800℃でベーキング処理して正極活物質が製造される。

【0034】また被着材成分としてFeおよびLiを含む場合には、硝酸鉄と硝酸リチウムとの混合物を水溶液として調製する一方、予め合成しておいた活物質本体粉末を水中で分散したスラリー液を調製し、しかる後に、スラリー液に上記溶解液を所定量添加し乾燥する。その後、得られた混合物を300～800℃でベーキング処理して正極活物質を製造することができる。

【0035】さらに、LiMnO<sub>4</sub>などの活物質本体を

合成する段階において、金属元素(M)としてV, Re, W, Mo, Feなどの塩を加えて焼成する製造方法も採用することができる。この製造方法において、これらの金属がLiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>中のMnの一部を置換する反応と、任意のLi/M比を有する安定な複合酸化物(Li-M-O)を生成する反応と、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を生成する反応とが競合する結果、LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の組成均一性が損なわれ、容量が低下してしまう場合がある。したがって、良好な活物質を得るためには、上記原料の配合組成および焼成条件を慎重に選択する必要がある。

【0036】また、他の被着方法として、予め合成しておいた活物質と処理材(被着材)とを固相混合し、得られた混合物をベーキング処理して正極活物質とする方法も採用することができる。この場合、処理材が溶解する温度でベーキング処理することが望ましい。特に処理材成分としてV, Mo, Wを使用する場合には、この被着方法が好適である。例えば、Liと複合化する金属としてVを使用する場合にはLi量に依存するが、概ね400℃以上で処理することが好ましく、Moを使用する場合は550℃以上で処理することが好ましく、Wを使用する場合には700℃以上で処理することが好ましい。

【0037】なお、予め合成しておいた活物質本体粉末と処理材(被着材)とを単に混合して正極活物質として用いた場合には、被着材が活物質本体表面に均一に覆うことがなく、また強固に被着されずに剥がれ易いため、本発明の効果をj得ることは困難である。これに対して、本願発明で使用する製造方法においては、いずれも、被着材が溶解または溶融によって液状になる。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を合成する段階で、V, Re, W, Mo, Feの塩を加えて焼成する製造方法においても、上記金属塩はリチウム塩と混和し、500～800℃の合成温度下において液状になる。この液状化の工程を経ることにより、単なる固相同士の混合では得られない均一さで、被着材が活物質本体表面を均一に覆うことが可能になる。また、加熱・ベーキングの工程において、活物質表面の原子と被着材を構成する原子とが相互に拡散するため、被着材が活物質本体表面に強固に被着される。

【0038】したがって、上記各製造方法によって調製された正極活物質を使用すれば、充放電過程で起こる格子の膨張・収縮に際しても、被着材(被覆層)が活物質本体表面から剥離脱落することなく存在し続けるため、電池の正極材として使用した場合に良好なサイクル特性を実現することが可能になる。

【0039】本発明に係るリチウムイオン二次電池は、上記のように調製した正極活物質および導電助剤をバインダー等とともに混合・加圧成形して保持した正極と、負極活物質を有する負極とを、セパレータおよび非水電解液を介して電池缶内に対向するように配置して構成される。

【0040】ここで上記導電助剤としては、例えばアセ

チレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が使用される。また、バインダーとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリふっ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を使用することができる。

【0041】また、上記正極は、例えば前記正極活物質およびバインダーを適当な溶媒中に懸濁せしめ、この懸濁物を集電体に塗布・乾燥した後にプレス圧着することにより製作される。ここで上記集電体としては、例えば、アルミニウム箔、ステンレス鋼箔、ニッケル箔等を用いることが好ましい。

【0042】以上のようなリチウムマンガン複合酸化物を含む正極を組み合わせて用いられる負極の活物質としては、例えばリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質やカルコゲン化合物を含む物質や軽金属から成る活物質を使用することができる。特にリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質またはカルコゲン化合物を含む負極を使用することにより、二次電池のサイクル寿命などの電池特性が向上するため、特に好ましい。

【0043】ここで上記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質としては、例えばコークス、炭酸繊維、熱分解気相炭素物質、黒鉛、樹脂焼成体、メソフェーズピッチ系炭素繊維（MCF）またはメソフェーズ球状カーボンの焼成体等が使用される。特に、重質油を温度2500℃以上で黒鉛化した液晶状のメソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ球状カーボンを用いることにより、電池の電極容量を高めることができる。

【0044】また前記炭素物質は、特に示差熱分析で700℃以上に、より好ましくは800℃以上に発熱ピークを有し、X線回折による黒鉛構造の（101）回折ピーク（ $P_{101}$ ）と（100）回折ピーク（ $P_{100}$ ）との強度比 $P_{101}/P_{100}$ が0.7～2.2の範囲内にあることが望ましい。このような回折ピークの強度比を有する炭素物質を含む負極は、リチウムイオンの急速な吸蔵・放出が可能であるため、特に急速充放電を指向する前記正極活物質を含む正極との組合せが有効である。

【0045】さらに前記リチウムイオンを吸蔵・放出するカルコゲン化合物としては、二硫化チタン（ $TiS_2$ ）、二硫化モリブデン（ $MoS_2$ ）、セレン化ニオブ（ $NbSe_2$ ）等を使用することができる。このようなカルコゲン化合物を負極に用いると、二次電池の電圧は低下するものの負極の容量が増加するため、二次電池の容量が向上する。さらに負極のリチウムイオンの拡散速度が大きくなるため、特に本発明で使用する正極活物質との組合せが有効である。

【0046】また、負極に用いる軽金属としては、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム合金、リチウム金属、リチウム合金などが例示できる。

【0047】さらに、リチウムイオンを吸蔵・放出する

活物質を含む負極は、例えば前記負極活物質および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後にプレス圧着することにより製作される。上記集電体としては、例えば銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔などから形成したものを用いる。またバインダーとしては例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリふっ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等を使用することができる。

【0048】また上記セパレータは、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム等から形成される。

【0049】非水電解液としては、非水溶媒に電解質（リチウム塩）を溶解させた溶液が使用される。

【0050】非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）等の環状カーボネートやジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）等の鎖状カーボネートやジメトキシエタン（DME）、ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン等の鎖状エーテルやテトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）等の環状エーテルやクラウンエーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン（ $\gamma$ -BL）等の脂肪酸エステルやアセトニトリル（AN）等の窒素化合物やスルホラン（SL）やジメチルスルホキシド（DMSO）等の硫化物を例示できる。

【0051】上記非水溶媒は単独で使用しても、2種以上混合した混合溶媒として使用してもよい。特に、EC、PC、 $\gamma$ -BLから選ばれる少なくとも1種からなる物や、EC、PC、 $\gamma$ -BLから選ばれる少なくとも1種とDMC、MEC、DEC、DME、DEE、THF、2-MeTHF、ANから選ばれる少なくとも1種とからなる混合溶媒を用いることが望ましい。

【0052】また、負極に前記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質を含む負極活物質を用いる場合に、負極を備える二次電池のサイクル寿命を向上させる観点から、ECとPCと $\gamma$ -BL、ECとPCとMEC、ECとPCとDEC、ECとPCとDEE、ECとAN、ECとMEC、PCとDMC、PCとDEC、またはECとDECとからなる混合溶媒を用いることが好ましい。

【0053】電解質としては、例えば過塩素酸リチウム（ $LiClO_4$ ）、六ふっ化リン酸リチウム（ $LiPF_6$ ）、ほうふっ化リチウム（ $LiBF_4$ ）、六ふっ化砒素リチウム（ $LiAsF_6$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $LiCF_3SO_3$ ）、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [ $LiN(CF_3SO_2)_2$ ] 等のリチウム塩が例示できる。特に、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$  を用い



ると導電性や安全性が向上するため望ましい。これらの電解液の非水溶媒に対する溶解量は0.1～3.0モル／1の範囲に設定することが望ましい。

【0054】上記構成に係るリチウムイオン二次電池によれば、Fe、V、W、MoおよびReから選択される少なくとも1種の元素の酸化物から成る被覆層を活物質表面に形成した正極活物質を使用しているため、電解液と正極活物質との直接的な接触が防止され、Mnの溶出が効果的に防止され、電池の高温サイクル特性が大幅に改善される。また、上記被覆層は、Liイオンの拡散を妨げることが少なく、また電子伝導性が良好であるため、被覆層が形成されていても、高容量の維持が可能である。したがって、微粒子で電解液との接触面積が大きい活物質を使用した場合においても初期容量およびレート特性を高く維持し、かつ高温サイクル特性が良好な二次電池が得られる。

【0055】また、被覆層を、Liなどのアルカリ金属元素とV、W、Mo、Reなどの金属元素とが複合化した酸化物で形成し、Li／M比を0～10程度に設定した場合には、被覆層は構造は基本的に $\beta\text{-NaVO}_2\text{O}_5$ 構造もしくは $\text{ReO}_3$ 構造となるものと考えられる。例えば $\text{ReO}_3$ 構造は、酸素によって8面体に囲まれたMの単位が単純に立法晶構造に配列された構造を有し、Liイオンを収容するサイトおよびLiイオンが拡散できるパスを備えている。さらにこれらのMの酸化物が酸素と大きく相互作用を行う結果、被覆層は幅広いdバンドを有することになり、電子伝導性に優れている。したがって、電池反応速度をより高めることができ、電池の高容量化を達成することができる。

【0056】一方、被覆層を、Feの酸化物で形成した場合には、酸化鉄の一部が、電子伝導性に優れたマグネタイトになっているため、上記Mnの溶出防止効果および電子伝導性の向上効果が得られる。

【0057】また被覆層は、電子伝導性が良好となるため、正極シート中における導電助剤量を少なくすることが可能になり、電池セル内における活物質充填量を相対的に高めることができ、電池容量をさらに高めることができる。

【0058】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施形態について以下に示す実施例を参照して、より具体的に説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨および請求の範囲に記載された要素によって規定される範囲を逸脱しない範囲において適宜変更して実施することができる。

【0059】実施例1～26および比較例1～7

下記に示すような手順に従って、それぞれ各実施例および比較例に係るリチウムイオン二次電池を作成し、その特性を比較評価した。

【0060】[正極の作製]  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末とM

$\text{nO}_2$ （電解Mn）粉末とを、 $\text{Li}:\text{Mn}=1.1:1.9$ の原子比率となるように所定量ずつ調合・混合し、原料混合体を調製し、得られた原料混合体を、酸素雰囲気中において温度750℃で15時間焼成することにより、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ なる組成の正極活物質母体粉末を製造した。

【0061】（実施例1用）硝酸リチウムと硝酸鉄とを、 $\text{Li}/\text{Fe}$ 比が表1に示す値となるように調合して純水に溶解し被着材溶液を調製した。この被着材溶液中に上記活物質本体（ $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ）を、表1に示す所定の被着量となるように添加し十分に混合した。得られた混合体を乾燥し、500℃で3時間熱処理することにより実施例1用の正極活物質を製造した。

【0062】（実施例2～17用）表1に示す被着材元素の酸化物と水酸化リチウム（実施例6では水酸化ナトリウム）とを、被着材組成（A／M）が表1に示す値となるよう調合して純水に溶解し、各被着材溶液を調製した。各被着材溶液中に上記活物質本体（ $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ）を、表1に示す所定の被着量となるように添加し十分に混合した。得られた混合体を乾燥し、500℃で3時間熱処理することにより、実施例2～17用の正極活物質を製造した。

【0063】（実施例18用）硝酸鉄を純水に溶解して被着材溶液を調製した。この被着材溶液中に上記活物質本体（ $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ）を、被着量が1wt％となるように添加し、十分に混合した。得られた混合体を乾燥し、500℃で3時間熱処理することにより実施例18用の正極活物質を製造した。

【0064】（実施例19～22用）表1に示す被着材元素の酸化物をアンモニア水に溶解してそれぞれ被着材溶液を調製した。各被着材溶液中に上記活物質本体（ $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ）を、表1に示す所定の被着量となるように添加し十分に混合した。得られた混合体を乾燥し、500℃で3時間熱処理することにより、実施例19～22用の正極活物質を製造した。

【0065】（実施例23用）粉末状のパナジウム酸化物と水酸化リチウムとを $\text{Li}/\text{V}$ 比が1／1となるように所定量混合し、被着材混合体を調製した。次に、この被着材混合体をその被着量が1重量％となるように上記活物質本体（ $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ）に添加し、得られた混合体を500℃で3時間熱処理し、被着材が溶融した状態を経て冷却することにより、実施例23用の正極活物質を製造した。

【0066】（実施例24用）粉末状のモリブデン酸化物と水酸化リチウムとを $\text{Li}/\text{Mo}$ 比が1／1となるように所定量混合し、被着材混合体を調製した。次に、この被着材混合体をその被着量が1重量％となるように上記活物質本体（ $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ）に添加し、得られた混合体を600℃で3時間熱処理し、被着材が溶融した状態を経て冷却することにより、実施例24用の正

極活物質を製造した。

【0067】（実施例25用）粉末状のタングステン酸化物と水酸化リチウムとを $\text{Li}/\text{W}$ 比が1/1となるように所定量混合し、被着材混合体を調製した。次に、この被着材混合体をその被着量が1重量%となるように上記活物質本体（ $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ）に添加し、得られた混合体を純酸素雰囲気中で850℃で3時間熱処理し、被着材が熔融した状態を経て冷却することにより、実施例25用の正極活物質を製造した。

（実施例26用） $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiF}$ と電解マンガンの $\text{MnO}_2$ とを、陰イオン元素（F）が過剰となるように、モル比 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{LiF}:\text{MnO}_2=0.96:0.22:1.82$ の比率で調合し十分に混合した。次に得られた混合体を温度750℃で12時間焼成し、 $\text{Li}_{1.18}\text{Mn}_{1.82}\text{O}_{3.77}\text{F}_{0.23}$ なる組成を有する活物質本体を調製した。次に上記活物質本体表面に実施例2と同一条件でW酸化物を1重量%被着せしめて実施例26用の正極活物質を製造した。

【0068】（比較例1用）実施例1で得られた活物質（ $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ）に、 $\text{Li}/\text{B}$ 比が1/1になるように、かつ被着量が1重量%となるように所定量の $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ および $\text{B}_2\text{O}_3$ を添加し、得られた混合物を600℃で熱処理することにより、比較例1用の正極活物質を調製した。

【0069】（比較例2用）実施例1で得られた活物質（ $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ）の表面に、被覆層を形成せず、そのまま比較例2用の正極活物質とした。

【0070】（比較例3用） $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 粉末と $\text{MnO}_2$ （電解マンガンの）粉末および酸化コバルト粉末を、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Co}=1:1.7:0.3$ の原子比率になるように調合し、十分に混合した。この混合物を酸素還流下で750℃で焼成することにより母体となる活物質（ $\text{LiMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$ ）を作製した。この活物質表面に被覆層を形成せずに、そのまま比較例3用の正極活物質とした。

【0071】（比較例4用）実施例1で得られた活物質（ $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ）に、被着材としての $\text{Li}/\text{Al}+\text{Mn}$ の比が1/2となるように、かつ被着量が2重量%となるように所定量の硝酸リチウムと硝酸マンガンを添加し、十分に攪拌後、加熱して脱水を行い、酸素還流下で550℃で焼成し、比較例4用の正極活物質を調製した。

【0072】（比較例5用）実施例1で得られた活物質（ $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ）に被着材としての $\text{V}_2\text{O}_5$ を1重量%添加し、ボールミル混合を15時間実施することにより、比較例5の正極活物質を調製した。

【0073】（比較例6用）実施例1で得られた活物質（ $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ）に被着材としての $\text{MoO}_3$ を2重量%添加し、ボールミル混合を24時間実施することにより、比較例6の正極活物質を調製した。

【0074】（比較例7用） $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末と $\text{MoO}_3$ 粉末とを $\text{Li}/\text{Mo}$ が2/1となるように混合し、得られた混合物を酸素気流中で630℃で加熱し $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ を合成した。得られた $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ を水素ガス中で700℃に加熱することにより、被着材としての $\text{Li}_2\text{MoO}_3$ を調製した。次に実施例1で得られた活物質（ $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ）70重量部に対して上記被着材（ $\text{Li}_2\text{MoO}_3$ ）10重量部を配合し、ボールミル混合を15時間実施することにより、比較例7用の正極活物質を調製した。

【0075】なお上記実施例において、被覆層に含まれる金属元素（M）が $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Re}$ の場合には、 $(\text{Li}_x\text{O})_{x/2}\cdot\text{MO}_3$ として被着量を算出した。また、金属元素が $\text{V}$ の場合は、 $(\text{Li}_2\text{O})_{x/2}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ として被着量を計算し、さらに金属元素（M）が $\text{Fe}$ の場合には、 $(\text{Li}_2\text{O})_{x/2}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ として被着量を算出した。

【0076】上記実施例用および比較例用の各正極活物質粉末と導電助剤であるアセチレンブラックとバインダーとしてのテフロン（登録商標）粉末とを重量比80:17:3の割合で混合してそれぞれ正極合剤とした。次に各正極合剤を集電体（ステンレス製鋼）に貼り付けることにより、10mm角×0.5mmの正極をそれぞれ調製した。

【0077】〔負極の作製〕リチウム金属箔をステンレス鋼製の集電帯に一体に貼り付けることにより、それぞれ負極を作成した。

【0078】〔参照電極の作製〕リチウム金属箔をステンレス鋼製の集電体に一体に貼り付けることにより、10mm角の参照電極を作成した。

【0079】〔非水電解液の調製〕プロピレンカーボネートおよびジメトキシエタンから成る混合溶媒に、電解質としての $\text{LiClO}_4$ を、その濃度が1mol/lになるように所定量溶解して各電池用の非水電解液の調製を行った。

【0080】〔正極評価用電池の調製〕上記のようにそれぞれ調製した正極、負極、参照電極および十分に乾燥させた非水電解液などの電池部材をアルゴン雰囲気中に置き、これらの電池部材を用いて図1に示すようなピーカー型ガラスセルを備えた各実施例および比較例に係るリチウムイオン二次電池の評価用電池をそれぞれ組み立てた。

【0081】各評価用電池1は、図1に示すように、ガラスセル2を電池容器として備え、このガラスセル2内には所定量の非水電解液3が収容されている。正極4と袋状のセパレータ5内に収納された負極6とは、その間にセパレータ5を介在させた状態で積層され、この積層体はガラスセル2内の前記非水電解液3中に浸漬されている。2枚の押え板7は、その間に前記積層体を挟持して固定している。袋状のセパレータ5に収納された参照

電極8は、前記ガラスセル2内の非水電解液3中に浸漬されている。

【0082】また、3本の電極配線9の各一端は、前記ガラスセル2の上面部を貫通して外部にそれぞれ導出される一方、各他端は前記、正極4、負極6および参照電極8にそれぞれ接続されている。このようなガラスセル2に対しては、充放電試験中に大気が入りにくくするように密封処理が施されている。

【0083】〔電池評価〕（4V級充放電試験）

上記のように調製した各実施例および比較例に係るリチウムイオン二次電池の評価用電池について、1mAの電

流値で、参照電極と正極との間の電圧が4.3Vに達するまで充電を行い30分間電流を停止した。次に1mAの電流値で参照電極と正極との間の電圧が3Vになるまで放電を行い、再び30分間電流を停止するという充放電サイクルを30回（サイクル）繰り返すサイクル試験を55℃のオープン中で実施した。

【0084】そして1mAの充放電を繰り返した場合の初期容量および30サイクル後における容量を測定して、下記表1に示す結果を得た。

【0085】

【表1】

試料No.	活物質本体	被着組成 (アルカリ金属A/M)	A/M比 (mol比)	比蓄量 (%)	初期容量 (mAh/g)	55℃10h維持率 (%)
実施例 1	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/Fe	0.3/1	1.0	120	77.3
実施例 2	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/V	1/1	1.0	123	73.5
実施例 3	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/Mo	1/1	1.0	123	78.9
実施例 4	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/W	1/1	1.0	122	80.1
実施例 5	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/Re	1/1	1.0	125	80.4
実施例 6	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Na/V	1/1	1.0	118	77.1
実施例 7	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/W	1/1	0.1	123	68.3
実施例 8	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/W	1/1	5.0	123	83.6
実施例 9	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/W	1/1	10.0	122	88.3
実施例10	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/W	1/1	15.0	118	90.1
実施例11	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/W	1/1	18.0	115	90.5
実施例12	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/W	2/1	1.0	122	80.1
実施例13	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/W	3/1	1.0	122	80.4
実施例14	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/W	4/1	1.0	123	80.2
実施例15	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/W	6/1	1.0	122	80.0
実施例16	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/W	8/1	1.0	122	79.1
実施例17	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/W	10/1	1.0	122	78.8
実施例18	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Fe	0/1	1.0	116	78.0
実施例19	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	V	0/1	1.0	120	73.8
実施例20	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Mo	0/1	1.0	123	80.1
実施例21	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	W	0/1	1.0	124	81.5
実施例22	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Re	0/1	1.0	123	81.8
実施例23	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/V	1/1	1.0	123	73.5
実施例24	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/Mo	1/1	1.0	123	72.0
実施例25	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/W	1/1	1.0	122	77.0
実施例26	Li <sub>1.18</sub> Mn <sub>1.82</sub> O <sub>3.77</sub> F <sub>0.23</sub>	W	0/1	1.0	124	85.5
比較例 1	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/B	1/1	1.0	91	59.3
比較例 2	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	—	—	0.0	123	45.0
比較例 3	LiCo <sub>0.3</sub> Mn <sub>1.7</sub> O <sub>4</sub>	—	—	0.0	125	48.8
比較例 4	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/Al+Mn	1/2	2.0	110	77.3
比較例 5	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	V	0/1	混合1.0%	122	45.0
比較例 6	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Mo	0/1	混合2.0%	125	50.2
比較例 7	Li <sub>1.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	Li/Mo	2/1	混合12.5%	106	74.3

【0086】上記表1に示す結果から明らかなように、所定の金属元素（M）およびアルカリ金属元素（A）の酸化物から成る被覆層を有する正極活物質を使用した各

実施例に係るリチウムイオン二次電池は、他の成分を被着した比較例1、4や被覆層を形成しない比較例2、3や活物質本体と被着材とを単に混合して形成した正極活

物質を使用した比較例 5, 6, 7 の電池と比較して容量が大きいことが判明した。また充放電サイクルが進行した後においても容量の低下が少なく、優れた電池特性を発揮することが確認できた。

【0087】また、被覆層の組成を同一にして、その被着量を 0.1～18%まで変化させた場合の実施例 7～11 に示す結果から、被着量を増加させても初期容量の低下は少なく、55℃におけるサイクル維持率の上昇が顕著であり、優れた高温サイクル特性が得られることが判明した。

【0088】さらに、実施例 12～17 に示す結果からは、被覆層を構成する酸化物の元素比率 (A/M 比) を変化させた場合においても、初期容量に有意差は表れず、むしろ被着量の多少によって高温サイクル維持率が大きく変化することも確認できた。

【0089】ここで本発明で使用する正極活物質は活物質本体表面に所定の酸化物から成る被覆層を被着して製造され、この被覆層を被着する工程では、被着材を溶液または融液状態にして被着したり、あるいは被着時また

は被着後に加熱操作を加えることにより被着層と活物質本体表面との接合強度を大幅に高めている。この点において、従来例として単に結着剤を用いて被着成分と活物質本体とを接合した正極活物質や単に被着材と活物質本体とを混合付着させた従来の正極活物質では得られない格別な効果が本発明では得られる。

【0090】上記の被覆層と活物質本体との接合強度について下記のような比較試験を行った。すなわち、実施例 20 および比較例 6 において調製した正極活物質 10g を 100ml のエタノール (EtOH) に懸濁させた状態で超音波を 10 分間照射した。懸濁液の上澄み液を除去した後に、エタノールを再度 100ml 入れ、超音波を 10 分間照射した。再び上澄み液を除去した後に濾別乾燥した。そして各乾燥試料についてエタノール洗浄前後における表面組成 (Mo/Mn 原子数比) を XPS 法により測定して下記表 2 に示す結果を得た。

【0091】

【表 2】

試料No.	実施例20	比較例6
構 成	Mo酸化物1%加熱被着	Mo酸化物2%混合被着
洗浄前 Mo/Mn	5.21/1	3.41/1
洗浄後 Mo/Mn	5.21/1	0.20/1

【0092】上記表 2 に示す結果から明らかなように、単に Mo 酸化物と活物質本体とを混合して被覆層を形成した比較例 6 の正極活物質においては、活物質本体表面の Mo 酸化物による被覆が完全ではなく、僅かな超音波洗浄によって活物質本体表面から Mo 酸化物が多量に剥離脱落していることが確認できる。前記表 1 において、比較例 6 に係る電池のサイクル維持率が低い理由は、Mo 酸化物による表面被覆が完全ではないこと、洗浄等によって剥離脱落し易い被着材混合物は、電池の充放電過程で起こる活物質の格子の膨張・収縮に伴って活物質表面から容易に剥離・脱落してしまうためであると推測できる。

【0093】これに対して、同じ Mo 酸化物を、加熱操作を経て活物質表面に被着した正極活物質を使用した実施例 20 に係る電池においては、被着材としての Mo 酸化物と活物質表面との接合強度が極めて高いため、電池の充放電サイクルを経ても被覆層の剥離が起こらず、優れた寿命特性およびサイクル維持率が得られることが確認できる。

【0094】

【発明の効果】以上説明の通り、本発明に係るリチウムイオン二次電池およびその正極活物質の製造方法によれば、Fe, V, W, Mo および Re から選択される少なくとも 1 種の元素の酸化物から成る被覆層を活物質表面

に形成した正極活物質を使用しているため、電解液と正極活物質との直接的な接触が防止され、Mn の溶出が効果的に防止され、電池の高温サイクル特性が大幅に改善される。また、上記被覆層は、Li イオンの拡散を妨げることが少なく、また電子伝導性が良好であるため、被覆層が形成されていても、高容量の維持が可能である。したがって、微粒子で電解液との接触面積が大きい活物質を使用した場合においても初期容量およびレート特性を高く維持し、かつ高温サイクル特性が良好な二次電池が得られる。

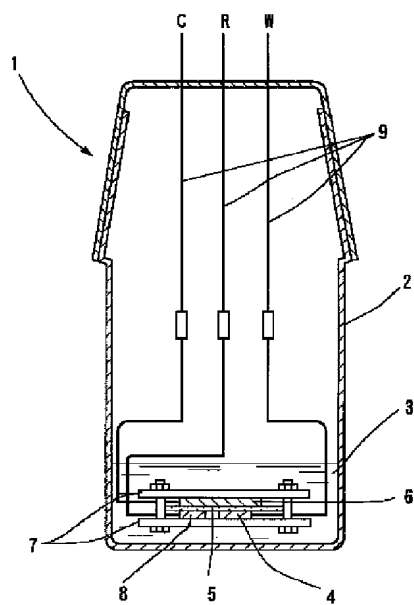
【図面の簡単な説明】

【図 1】正極評価用のリチウムイオン二次電池の構造を示す断面図。

【符号の説明】

- 1 評価用 (リチウムイオン二次) 電池
- 2 ガラスセル (電池容器)
- 3 非水電解液
- 4 正極
- 5 セパレータ
- 6 負極
- 7 押え板
- 8 参照電極
- 9 電極配線

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H003 AA04 BA01 BA03 BB05 BC01  
BC05 BC06 BD02 BD04  
5H014 AA01 AA02 BB01 BB06 CC01  
CC07 EE05 EE10 HH00 HH01  
5H029 AJ05 AK03 AL06 AL12 AM03  
AM04 AM05 CJ02 CJ08 CJ22  
CJ28 DJ16 DJ17 EJ01 EJ05  
HJ01 HJ05 HJ13